

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-229156

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

---

(51)Int.Cl. C23C 22/36  
C23C 22/08  
C23C 22/23

---

(21)Application number : 10-035560

(71)Applicant : NIPPON PARKERIZING CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.1998

(72)Inventor : YOSHIDA MASAYUKI  
SHIMIZU AKIO  
OSHITA KENICHIRO

---

## (54) ALUMINUM ALLOY TREATED CAN AND ITS TREATMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the aluminum alloy shear-spun can excellent in corrosion resistance, resistance to retort whitening, paint adhesion, slidability, workability and operability.

**SOLUTION:** This aluminum alloy treated can has the org.-inorg. composite film contg. an org. compd. consisting essentially of carbon, a phosphorus compd. and a zirconium or titanium compd. and having  $\geq 90\%$  surface coverage and 3-100 nm thickness. The coating weight of the org. compd. of the composite film is controlled to 3-60 mg/m<sup>2</sup> in terms of carbon, that of phosphorus compd. to 0.5-15 mg/m<sup>2</sup> in terms of phosphorus and that of zirconium or titanium to 3-30 mg/m<sup>2</sup>. A processing soln. contg. 0.5-10 g/l phosphate ion, 0.05-5 g/l, fluoride complex ion of zirconium or titanium and 0.1-10 g/l water-soluble polymer and kept at pH 2.2-4.5 and 35-60° C is sprayed on the can, then washed with water, heated and dried to treat the can.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

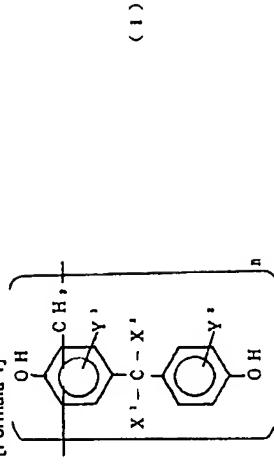
## [Claim(s)]

[Claim 1] Are the can which processes an aluminium alloy and is obtained and it has an organic-inorganic compound coat containing the organic compound, the phosphorus compounds, zirconium, or titanium compound which uses carbon as a principal component on this front face.

The coating weight of the organic compound of this compound coat as carbon by 3 ~ 60 mg/m<sup>2</sup> The processing can made from an aluminium alloy characterized by for thickness being [ for the coating weight of 0.5 ~ 15 mg/m<sup>2</sup>, a zirconium, or titanium ] 3~100nm in 3 ~ 30 mg/m<sup>2</sup> as Lynn for the coating weight of phosphorus compounds, and the surface coverage of said compound coat being 90% or more.

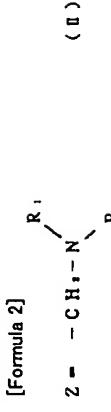
[Claim 2] The processing can made from an aluminium alloy according to claim 1 which is the polymer in which said organic compound is shown by the following general formula (I).

[Formula 1]



In a formula (I) X1 and X2 mutually-independent, respectively. However, a hydrogen atom, C1 ~ C5 alkyl group, C1 ~ C5 hydroxyl radical are expressed. Y1 and Y2 mutually-independent, respectively. Or a hydrogen atom, or Z expressed by following type (II) set: (the inside of a formula (II), and R1 and R2 -- respectively -- mutually-independent -- a hydrogen atom, and C1-C -- 10 alkyl group) [ however, ] or 1 member chosen from C1 ~ C10 hydroxyl radical -- expressing -- it expresses and Z sets of each combined with the benzene ring of said polymer molecule You may differ from others mutually, or it may be the same as that of others, and the average of said number of Z set permutations of each benzene ring in said polymer molecule is 0.8 or less.

[Formula 2]



[Claim 3] The processing can made from an aluminium alloy according to claim 1 which is one or more sorts as which said phosphorus compounds are chosen from a phosphoric-acid compound.

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the processing can made from an aluminum alloy which was excellent in corrosion resistance, retort-proof milkiness nature, coating adhesion, skid nature, workability, and operability at the detail more about the processing can made from an aluminum alloy. The field which especially this invention can use effectively is a field of the diaphragm cover-printing can made from an aluminum alloy.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the diaphragm cover-printing can is known as a kind of 2 piece cans. Since this drawing cover-printing can is formed of spinning (Drawing) and the ironing (Ironing) subsequently performed, generally it is called DI can. The tinning steel and the aluminum alloy which are the metallic material excellent in workability are spent on the material. The diaphragm cover-printing can using an aluminum alloy is widely used as a can of current, Biel, or a carbonic acid bevel use.

[0003]

Usually, as for a diaphragm cover-printing can, it is common to the can after processing to give a coating, and in order to raise the corrosion resistance of a can, and adhesion with a paint film, various surface treatment is performed. In the case of the drawing cover-printing can made from an aluminum alloy, the phosphoric-acid KUROME-TO chemical conversion (U.S. Patent 2,438,877) of a chromium system or the zirconium system chemical conversion (JP.52-131937,A) of a non chromium system is industrially used widely as this surface treatment.

[0004]

Chemical conversion is the approach of contacting processing liquid and a processed material and making a coat forming in a front face by the chemical reaction, and it is also called "Chemical Conversion Coating" or, "ConversionCoating". In order that phosphoric-acid KUROME-TO chemical conversion liquid containing hexavalent chromium, it requires the load of waste water treatment and is not desirable on an environment. Moreover, the surface treatment coat formed of the chemical conversion of a zirconium system has a problem in retort-proof nature, below-mentioned skid nature, and below-mentioned workability.

[0005]

The coating which printing of the various designs which set the diaphragm cover-printing can made from an aluminum alloy by which surface treatment was carried out by the contents with which it fills up behind is performed [coating], outside, and raises corrosion resistance inside is painted. Thus, although over coating, such as a coating and ink, is made for an inside and external surface, generally only the external surface of a bottom is not painted. Then, a can is filled up with various contents, such as Biel and juice, and a lid is winding up \*\*\*\*\*.(ed.). Processing aiming at sterilization is performed to the can with which it filled up after that.

Although it depends for the conditions of this sterilization on contents, there is the pasteurization approach (generally it retorts) exposed to the 115 degrees C - 130 degrees C ambient atmosphere which are the approach and the still severer conditions which are immersed in 65 degrees C - 90 degrees C warm water, and are sterilized. This retorting is made when it fills up with the coffee containing milk, tea, etc.

[0006] As mentioned above, fundamentally, since it has not painted, if the bottom of the diaphragm cover-printing can made from an aluminum alloy is deficient in own corrosion resistance of a surface treatment coat, aluminum will oxidize (corrosion) and an appearance will discolor it into the above-mentioned sterilization process. When generally immersed in warm water, in retorting, it becomes white black. Fundamentally, although the oxide of aluminum presents white, since a use hardness component etc. is incorporated by the oxide which grows in warm water immersion, it becomes black. Generally this phenomenon is called black discoloration and milkiness. It is easy to milk the surface-preparation coat actually formed of conventional phosphoric-acid KUROME-TO chemical conversion and zirconium system chemical conversion at the time of a retort, and it is painting a bottom industrially and is coping with it in many cases. Moreover, the adhesion of outside ink may be spoiled in a retort. For this reason, when a retort is carried out, it is given before one sort of primer paint called SAIZUKO-TO or sizing printing. With a natural thing, it becomes this thing too many one process, and is not industrially desirable. However, in the present condition, there is high corrosion resistance, and even if it carries out a retort without SAIZUKO-TO, a surface treatment coat by which the adhesion of ink is not spoiled is not obtained.

[0007]

[0006] On the other hand, in the canning process, with high coefficient of friction of can external surface, the skid on the front face of a can is bad, the can sideslipped at the time of conveyor migration of a can, and the migration failure is often encountered. Especially the migration nature of a can poses a problem, when it is going to convey to a printer. Therefore, in canning industry, it is necessary to reduce the coefficient of static friction of a can, without having a bad influence on the adhesion of the paint painted by the can or ink. Invention currently indicated by JP.64-85293A is mentioned as an approach for metal cans containing the water-soluble organic substance chosen from phosphoric ester, alcohols, monovalence or a multiple-valued fatty acid, fatty-acid derivatives, and those mixture, even if it slides and the improvement in skid nature. Although this invention relates to the finishing agent for metal cans containing the water-soluble organic substance chosen from phosphoric ester, alcohols, monovalence or a multiple-valued fatty acid, fatty-acid derivatives, and those mixture, even if it slides and the improvement in skid nature, although there is invention currently indicated by JP.5-239434,A which uses phosphoric ester as an approach of raising skid nature, even if it slides also by the approach of this indication and the improvement in a sex is accepted, the improvement in corrosion resistance and coating adhesion has the problem that it does not accept.

[0008]

[0007] Like the above-mentioned, a lid winds, and is closed and a can is sealed, after filling up with contents, such as juice. The diameter of a lid is becoming smaller than the diameter of a can in order to reduce the ingredient of this lid material. For this reason, the lid side of a can must be extracted to the diameter doubled with this lid material. It is calling it the neck in to extract the diameter of this can. The diameter of the can for 350ml(s) mainly used for current, Biel, etc. is called 211, and it is 2+1 / 16 inches, and the diameter of lid material is called 206 and are 2+8 / 16 inches. For this reason, the neck in of the lid side of a can is carried out to 206 from 211. In recent years, the further diameter reduction is considered for the purpose of reduction of lid material, and to extract lid material to 2+2 called 202 / 16 inches is desired. For this reason, the part where the neck in of a can is performed will receive severer processing. For this reason, a surface treatment coat which gives sufficient adhesion also in this processing is desired.

[0009]

[0008] There is invention currently indicated as one approach of solving these above-mentioned trouble by JP.7-278838A in which the same applicant is involved. This invention relates to the surface treatment liquid for aluminum DI cans containing phosphoric acid ion, condensed-phosphoric-acid ion, and the water-soluble polymer of a phenol system. The coat excellent in corrosion resistance, adhesion, and skid nature can be formed in an aluminum front face by this approach. However, when the approach of this indication is used for actual canning Biel, into processing liquid, an insoluble solid (following sludge) is generated and an actual operation top

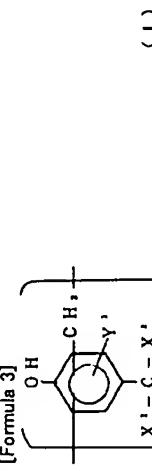
problem may be caused. For this reason, the surface treatment approach excellent also in operability is desired.

[0010] [Problem(s) to be Solved by the invention] This invention is for solving said trouble which the conventional technique has. More specifically In pasteurization (retort), give a high corrosion resistance to the surface treatment coat itself, and an appearance is not whitened. Moreover, have the coat which makes SAIZUKO-TO (primer paint) unnecessary, and it has the skid nature which is excellent in the migration nature of the can in a canning process. And it is going to offer the art excellent in the processing can made from an aluminium alloy and operability which have the surface treatment coat which has the workability which was excellent to neck-in processing.

[0011] [Means for Solving the Problem] this invention persons examined wholeheartedly the means for solving the trouble which said conventional technique holds. Consequently, it has the organic – inorganic compound coat of specific coating weight by specific thickness on the front face of the can which processes an aluminium alloy and is obtained, the art excellent in the processing can made from an aluminium alloy which covers a can with this compound coat by the ratio of the specific range, and, operability is newly found out, and it came to complete this invention.

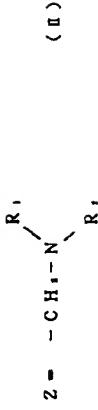
[0012] Namely, this invention is a can which processes an aluminium alloy and is obtained. It has an organic–inorganic compound coat containing the organic compound, the phosphorus compounds, zirconium, or titanium compound which uses carbon as a principal component on this front face. The coating weight of the organic compound of this compound coat as carbon by 3 ~ 60 mg/m<sup>2</sup>. The coating weight of 0.5~15mg/m<sup>2</sup>, a zirconium, or titanium as Lynn by 3~30 mg/m<sup>2</sup> [the coating weight of phosphorus compounds]. It is related with the processing can made from an aluminium alloy characterized by for thickness being 3~100nm, and the surface coverage of said compound coat being 90% or more. And it is desirable that it is the polymer in which said organic compound is shown by the following general formula.

[0013] [Formula 3]



[0014] In a formula (1) X1 and X2 mutually-independent, respectively However, a hydrogen atom, C1 – C5 alkyl group, C1 – C5 hydroxalkyl radical are expressed. Y1 and Y2 mutually-independent, respectively Or a hydrogen atom, or Z expressed by following type (II) set: (the inside of a formula (II), and R1 and R2 — respectively — mutually-independent — a hydrogen atom, and C1-C — 10 alkyl group) [however, ] or 1 member chosen from C1 – C10 hydroxalkyl radical — expressing — it expresses and Z sets of each combined with the benzene ring of said polymer molecule You may differ from others mutually, or it may be the same as that of others, and the average of said number of Z set permutations of each benzene ring in said polymer molecule is 1.0 or less.

[0015] [Formula 4]



[0016] And it is desirable that they are one or more sorts as which said phosphorus compounds are chosen from a phosphoric-acid compound, a condensed-phosphoric-acid compound, a phosphoric-acid zirconium compound, and phosphoric-acid titanium.

[0017] Moreover, the shaping approach of a can extracts [ said aluminium alloy ] with an aluminium–manganese alloy, and it is desirable that it is ironing. Moreover, the acid ion which does not get 0.5 to 10 g/L and the \*\* fluoride of 0.05 ~ 5 g/L. The water-soluble polymer of the general formula (I) of 0.1 ~ 10 g/L (however, the averages of said number of Z set permutations of each benzene ring in a polymer molecule are 0.2~0.8, and n expresses the average degree of polymerization of 2~50,) containing — and pH — 2.2~4.5 — the surface treatment liquid for aluminum cans characterized by things can be warmed at 35~60 degrees C, spray processing can be carried out for 5 to 30 seconds, and the target processing can made from an aluminium alloy can be obtained by rinsing and carrying out stoving after that.

[0018] Hereafter, the processing can made from an aluminium alloy of this invention is explained in detail. The can of this invention is a can which processes an aluminium alloy and is obtained. Although spinning, diaphragm ironing, stretch draw processing, etc. are mentioned and the processing approach which fabricates a can is not limited especially, that especially this invention is applied effectively receives a diaphragm cover-printing can. The aluminium material to be used is extracted industrially, and if it is possible to bear and carry out canning to ironing, it will not be limited especially well. However, it is necessary to process 150 to 300 tins of cans continuously in 1 minute by one DI machine called a body-manufacturer commercially. It is desirable to use an aluminium-manganese alloy for a material, for bearing this.

[0019] In this invention, an organic–inorganic compound coat must exist as an indispensable component on the surface of a can. Especially the surface treatment liquid and the surface treatment approach of making this organic–inorganic compound coat form a front face are not limited. An organic–inorganic compound coat consists of an organic compound and an inorganic compound. The coating weight of the organic compound in a compound coat is very important in order to influence skid nature and workability. The coating weight of an organic compound has the desirable range of 3 ~ 60 mg/m<sup>2</sup> as carbon. It is the range of 15 ~ 30 mg/m<sup>2</sup> more preferably. Skid nature with this coating weight sufficient by less than two 3 mg/m is not obtained. Moreover, even if it exceeds 60 mg/m<sup>2</sup>, there is no engine performance top problem, but since an appearance presents the interference color or serves as cost quantity, it is not desirable.

[0020] The inorganic compounds in a compound coat are phosphorus compounds, and this coating weight has the desirable range of 0.5 ~ 15 mg/m<sup>2</sup> as Lynn. It is the range of 2 ~ 7 mg/m<sup>2</sup> more preferably. Corrosion resistance is not fully acquired for this coating weight less than [0.5mg //m<sup>2</sup>] by two. Moreover, even if it exceeds 15 mg/m<sup>2</sup>, an engine performance top is satisfactory, but since cost becomes high, it is not economically desirable. Moreover, the range of 3 ~ 30 mg/m<sup>2</sup> has the desirable coating weight of a zirconium or titanium. It is the range of 5~12, and mg/m<sup>2</sup> more preferably.

[0021] The thickness of said compound coat has the desirable range of 3~100nm. It is the range of 10~30nm more preferably. The skid nature this thickness exceeded [ nature ] in less than 3nm is not obtained. Moreover, it deteriorates [ if it exceeds 100nm, will spoil a color tone, or / workability ] and is not desirable. 90% or more of the surface coverage of said compound coat is required. The corrosion resistance of less than 90% is not enough as coverage.

[0022] Next, the coverage of the amount of coking specified by this invention, the Lynn coating weight, and a coat and the measuring method of coat thickness are explained below. Measurement of the amount of coking is measured using a commercial surface carbon analysis apparatus. Aluminium alloy canning of this invention is first started in suitable size (about [ 20~50cm ] 2), and it considers as a sample. A surface carbon analysis apparatus carries out the

temperature up of the sample, oxidizes and gasifies the carbon which exists in a front face, and serves as a principle which carries out the quantum of this gas in IR (infrared absorption). Although Measuring conditions should just be conditions which it oxidizes [ conditions ] and make surface carbon gasify, it is desirable to measure 500 degrees C on the conditions for about -5 minutes generally.

[0023] The quantum of the coating weight of Lynn is carried out with commercial X-ray fluorescence equipment. The coating weight of Lynn carries out the multiple measurement of the sample from which coating weight differs by known, and creates the calibration curve of on-the-strength-coating weight from the reinforcement in this case. The processing can made from an aluminum alloy of this invention is cut down and measured in suitable size (about phi3cm) on the same conditions. This measured intensity is converted into the Lynn coating weight based on the above-mentioned calibration curve.

[0024] The quantum of the coverage is carried out with commercial XPS (X-ray photoelectron-spectroscopy analysis) equipment. It is equipment which analyzes the photoelectron which excites a sample through an X-ray in an ultra-high vacuum (10<sup>-5</sup> or less Pa), and is emitted in this case in XPS. The ratio of the atom which exists in a front face from the reinforcement and sensitivity of this photoelectron is calculable. In addition, it is already established and the quantum count approach is marketed as a program. The sample exposed to atmospheric air has surely received a certain contamination. For this reason, if XPS analyzes also with the sample made into clarification in atmospheric air, contaminations, such as carbon, will be detected in the outermost surface. In order to remove this effect after carrying out sputtering (2μm) of the outermost surface, in analyzing for coverage a little with an argon, it is analyzing for coverage calculation which this invention defines.

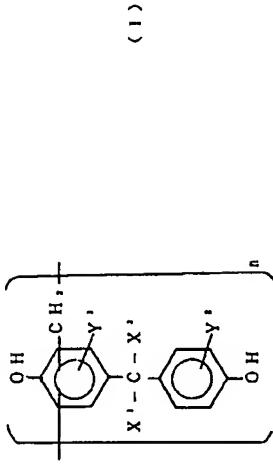
[0025] That is, after carrying out 2nm sputtering of the front face and removing a contamination using the argon sputtering gun of marketing put side by side to the XPS analysis apparatus, the front face was excited through the X-ray and the photoelectron was analyzed. After exciting through an X-ray, analysis called a wide scan was performed and the quality of the atom which exists in a front face was performed first. Usually, the element detected with the processing can made from an aluminum alloy of this invention has carbon, oxygen, Lynn, and main aluminum. Quantum count is performed about the element measured in quality, and A which is atom % of aluminum ] % is computed from this. Coverage was calculated by the degree type (III) using A which is atom [ of this aluminum ] %. Coverage = 100-A (III)

Coat thickness is measured using the above-mentioned argon sputtering gun. Coat thickness carries out the multiple measurement of the sample from which known (it measures with a transmission electron microscope etc.) coat thickness differs. Argon sputtering-photoelectron analysis is repeated in several steps. It is defined as the coat having existed until the above-mentioned coverage becoming 40 atom %, and the addition time amount of sputtering and the calibration curve of coat thickness which this took are created. And the processing can made from an aluminum alloy of this invention is analyzed, and coat thickness is computed from sputtering addition time amount until coverage becomes 40 atom %, and a previous calibration curve.

[0026] The organic compound applied to this invention must have the structure of satisfying these engine performance, in consideration of adhesion or skid nature. Furthermore, when using for a drink can, in consideration of food-sanitation-hygine nature, it must have the structure of satisfying these. The polymer shown in a formula (I) as a desirable organic compound is mentioned.

[0027]

[Formula 5]



[0028] however, a formula (I) — setting — X1 and X2 — respectively — mutually-independent — a hydrogen atom, and C1—C — 5 alkyl group C1 — C5 hydroxalkyl radical are expressed. Y1 and Y2 mutually-independent, respectively Or a hydrogen atom, or Z expressed by following type (II) set: (the inside of a formula (II), and R1 and R2 — respectively — mutually-independent — a hydrogen atom, and C1—C — 10 alkyl group) [ however, ] or 1 member chosen from C1 — C10 hydroxalkyl radical — expressing — it expresses and Z sets of each, combined with the benzene ring of said polymer molecule You may differ from others mutually, or it may be the same as that of others, and the average of said number of Z set permutations of each benzene ring in said polymer molecule is 0.8 or less.

[0029]

[Formula 6]



[0030] X1 and X2 are a hydrogen atom, C1 — C5 alkyl group, or C1 — C5 hydroxalkyl radical mutually-independent, respectively. In six or more C, resin becomes bulky and it does not become the coat which caused steric hindrance and was excellent in precise corrosion resistance. Y1 and Y2 are Z sets expressed by a hydrogen atom or the formula (II) mutually-independent, respectively. R1 and R2 express 1 member chosen from the hydrogen atom, C1 — C10 alkyl group, or C1 — C10 hydroxalkyl radical mutually-independent among a formula (II), respectively. In 11 or more C, a functional group is too bulky and rough next door corrosion resistance fails [ a coat ].

[0031] Z sets of each combined with the benzene ring of said polymer molecule may differ from others mutually, or it may be the same as that of others, and the average of said number of Z set permutations of each benzene ring in said polymer molecule is 0.8 or less. For example, if ten Z is introduced into the giant molecule (a ring is 20 pieces) of 10 for n, and the rate of installation exceeds 0.8, it will be too bulky and rough next door corrosion resistance will fall [ a coat ].

[0032] Moreover, the mineral constituents applied by this invention are phosphorus compounds, and phosphorus compounds are components very important when giving corrosion resistance. They are one or more sorts chosen from a phosphoric-acid compound, a condensed-phosphoric-acid compound phosphoric-acid zirconium, and phosphoric-acid titanium as a desirable compound.

[0033] Subsequently, the process which manufactures the processing can made from an aluminum alloy of this invention is indicated. The process which manufactures the diaphragm cover-printing can made from an aluminum alloy as a desirable example is indicated. The process which manufactures the diaphragm cover-printing can made from an aluminum alloy applies to known Dl can production process. That is, it pierces to the plate of the shape of a circle called a blank from an aluminum plate (coil), and spinning of this is carried out to the shape

of a cup. Subsequently, this cup is redrawn and it fabricates to a can by carrying out ironing of this side attachment wall. In this case, in order to make this drawing ironing easy, various lubricant is used, and the fabricated can will be adhered by lubricant. For this reason, it is difficult to make a front face generate a coat to homogeneity as it is.

[0034] Then, washing processing is performed in order to remove first the wear powder generated on a front face in the case of this lubricant and shaping. As a cleaning agent, the cleaning agent of an acid system or an alkali system can be used, and it is not limited especially. It is water and the washed can front face is rinsed, and surface treatment is performed in order to form a coat in a front face. Although especially the surface treatment approach that forms the organic-inorganic compound coat of this invention is not limited, since surface treatment serves as a facility which uses the chemical conversion system for many years, its method of processing the existing facility with the surface treatment liquid of the drainage system used as it is industrially desirable.

[0035] Next, it outlines about the surface treatment liquid mentioned as a desirable example which forms the organic-inorganic compound coat of this invention. In order to make an organic compound form as a coat, a water-soluble polymer can be used. Phosphoric-acid ion, a zirconium, or the \*\* fluoride of titanium is made to live together in this, and it adjusts to pH to precipitate. This processing liquid is contacted with an aluminium alloy can. An aluminum front face is etched with a fluorine compound, and pH rise takes place by the interface in this case. The water-soluble polymer and phosphorus compounds which live together by this deposit on a front face, and serve as a coat. In addition, the can by which surface treatment was carried out is water, and is rinsed, and an unreacted thing is removed from a front face. Furthermore it is pure water etc., rinses, it dries further, and the processing can made from an aluminium alloy of this invention is obtained.

[0036] In addition, depending on drying temperature, a polymer macromolecule-izes further on a front face. When higher corrosion resistance is acquired, it is good to make drying temperature high (180 degrees C or more), and to raise polymerization degree on a front face. In addition, in case it heats, and polymerization degree becomes high, polymerization degree n becomes larger than the value (2-50) in the inside of surface treatment liquid. Moreover, since Z sets \*\*\* in this case, the number of Z set permutations also becomes smaller than the value (0.2-0.8) in the inside of surface treatment liquid. The concentration of the water-soluble polymer in processing liquid, the concentration of phosphorus compounds, processing temperature, the processing time, etc. can adjust the coating weight (it originates in an organic compound) and the Lynn coating weight, the zirconium or the titanium coating weight, coverage, and coat thickness of carbon.

[0037] Moreover, in order to use it industrially actually, it is important for it to be stabilized as mentioned above and to make a coat form. As a desirable art without generating of a sludge L [0.5-10g / ] The acid ion which does not get, and the zirconium of 0.05-5g / L or \*\* fluoride ion of titanium. The water-soluble polymer of the general formula (I) of 0.1 - 10 g/L (however, the averages of said number of Z set permutations of each benzene ring in a polymer molecule are 0.2-0.8, and n expresses the average degree of polymerization of 2-50) containing --- and pH --- 2.2-4.5 --- the target processing can made from an aluminium alloy can be obtained by warming the surface treatment liquid for aluminium cans characterized by things at 35-60 degrees C, carrying out spray processing for 5 to 30 seconds, rinsing after that and carrying out storing.

[0038] In this case, by below 0.5g / L, reactivity is scarce and a coat does not form [the concentration of phosphoric acid ion]. Moreover, when the concentration exceeds 10 g/L, it is a problem that the amount of a sludge tends to increase. The coating weight of a zirconium or titanium is not fully obtained for the concentration of a zirconium or the \*\* fluoride of titanium by under 0.05g / L. Moreover, when the concentration exceeds 5g / L, the stability of processing liquid worsens and is a problem. Amount of coking with the concentration of a water-soluble polymer sufficient by less than 0.1 g/L is not obtained. If 10 g/L is exceeded, cost will become high and will produce a problem in economical efficiency.

[0039] A coat does not fully grow [pH of processing liquid] less than by 2.2. Moreover, if pH exceeds 4.5, the stability of processing liquid will worsen and it will come to generate a sludge.

Below 35 degrees C, a coat does not fully grow [processing temperature]. When processing temperature exceeds 60 degrees C, a problem is in processing liquid ammonia quality. In 5 or less seconds, a coat does not fully grow [the processing time]. Moreover, although there is especially no problem even if it exceeds 30 seconds, down stream processing becomes long and will need an excessive tooth space.

[0040] Some examples are given to below about the processing can made from an aluminium alloy of this invention, and the usefulness is shown as contrasted with the example of a comparison.

Ironing of the aluminium alloy plate (A004) is extracted and carried out. (The aluminium alloy canning creation approach) A spray washes the made processing can made from an aluminium alloy for 75 degree-C-40 seconds using 8% water solution of commercial cleaning agent (trademark PAL-clean 500; Nihon Parkerizing Co., Ltd. make). Subsequently, spray processing was performed using the surface treatment liquid shown in an example after rinsing and making it clarification, and, subsequently it rinsed with tap water, and after carrying out a spray for 10 seconds by the deionized water more than 3000 or 000 moseohmm, it dried for 2 minutes in the 180-degree C hot-air-drying furnace.

[0041] (Coating weight measuring method) The quantum of the coating weight of the organic-inorganic compound coat of the created processing can made from an aluminium alloy was carried out. The quantum of the coating weight of carbon was carried out in the commercial surface carbon analysis apparatus. Sample size made the Measuring condition 500 degree-C-5 minutes by 2.3cm. Moreover, the quantum of the Lynn coating weight was carried out with commercial X-ray fluorescence equipment. Sample size was set to phi3cm.

[0042] (Coverage and coat thickness) Commercial XPS (X-ray-photoelectron-spectroscopy analysis) equipment analyzed the condition of the organic-inorganic compound coat of the created processing can made from an aluminium alloy. 2nm sputtering of the outermost surface was carried out, and qualitative analysis was performed. Under the present circumstances, quantum count of the detected element was carried out, and it computed according to the above-mentioned formula (III). Moreover, the commercial argon sputtering gun was put side by side to the XPS analysis apparatus, and destructive removal of the coat was carried out in sputtering. Coat thickness was converted by the above-mentioned approach from the sputtering time amount in this case.

[0043] (The evaluation approach)

\*\* The corrosion resistance (retard-proof milkiness nature) of the processing can made from a corrosion-resistant aluminium alloy was retorted in 121 degree-C-30 minutes in the state of un-painting the processing can made from an aluminium alloy, and the appearance change in this case estimated it; those without white strange --- "O" and a part --- "x" showed "\*" and whole surface white \*\* for white \*\*.

[0044] \*\* The processing can made from an aluminium alloy of coating adhesion this invention was printed without SAIZUKO-T0 using the ink for commercial can external surface. This was retorted in 121 degree-C-30 minutes, and adhesion was evaluated after that. a tape --- exfoliation --- carrying out --- those without exfoliation --- "O" and a part --- "x" showed exfoliation and "x" showed complete exfoliation.

[0045] \*\* Skid nature skid nature measured and evaluated the coefficient of static friction of can external surface. Therefore, it slides, so that a coefficient of static friction is low, and it excels in a sex. It is good if it generally has 1.0 or less coefficient of static friction.

[0046] \*\* The White coating for external surface of marketing of the processing can made from an aluminium alloy of workability this invention was painted so that it might be set to 10 micrometers. The neck in of this was carried out to 202 using the commercial necking machine. The adhesion of the neck section in this case was evaluated. those of a paint film without exfoliation --- "O" and a part --- "x" showed exfoliation and "x" showed complete exfoliation.

[0047] \*\* It was left for one week at the processing temperature of a setup of operable processing liquid, and the generating situation of the sludge of processing liquid was observed.

\*\*\* estimated "O" and sludge suspension and "x" estimated sludge sedimentation for those

without a sludge.

[0048] (Example 1) It processed using the following surface treatment liquid. The coating weight of the formed organic-inorganic compound coat, coverage, and coat thickness are doubled and shown below.

Surface treatment liquid 1 hydrofluoric acid (HF) 0.01 g/L 75% phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 0.05 g/L 20% zirconium hydrofluoric acid (H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>) 1.3 g/L water solubility polymer solid content 0.4g/L pH 3.5 (aqueous ammonia adjusts)

- Water-soluble polymer 1n=5X1 X2= hydrogen Y1, the amount of rate =of Y2=-CH2N(CH<sub>3</sub>) 2 installation 0.25 surface-preparation temperature:40 degree-C surface-preparation time amount:20 second coking :20 mg/m<sup>2</sup> Lynn coating weight :4 mg/m<sup>2</sup> zirconium coating weight: 0 mg/m<sup>2</sup> titanium coating weight :95% coat thickness :15mm.

[0049] (Example 2) It processed using the following surface treatment liquid. The coating weight of the formed organic-inorganic compound coat, coverage, and coat thickness are doubled and shown below.

Surface treatment liquid 2 hydrofluoric acid (HF) 0.05 g/L 20% fluoro zirconic acid (H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>) 2.0 g/L 75% phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 1.0 g/L water solubility polymer solid content 1.0 g/L pH 3.0 (aqueous ammonia adjusts)

- Water-soluble polymer 2n=5X1, X2= 92% coat thickness of the X2=-C<sub>2</sub>H amounts of rate =of Y2=-CH2N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 2 installation 0.5 surface-preparation temperature:45 degree-C surface-preparation time amount:300 second coking : 20 mg/m<sup>2</sup> Lynn coating weight : 4 mg/m<sup>2</sup> zirconium coating weight: 8 mg/m<sup>2</sup> coverage :10mm.

[0050] (Example 3) It processed using the following surface treatment liquid. The coating weight of the formed organic-inorganic compound coat, coverage, and coat thickness are doubled and shown below.

Surface treatment liquid 3 hydrofluoric acid (HF) 0.01g / L 75% phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 0.20g / L 40% titanium hydrofluoric acid (H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>) 0.6g / L water solubility polymer solid content 0.4g/L pH 3.5 (ammonium bicarbonate adjusts)

- Water-soluble polymer 3n=5X1, X2=-C<sub>2</sub>H5Y1, amount of rate =of Y2=-CH2N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 2 installation 1.0 surface-preparation temperature:45 degree-C surface-preparation time amount:45 second coking 40 mg/m<sup>2</sup> Lynn coating weight : 30nm. : 8 mg/m<sup>2</sup> titanium coating weight : 7 mg/m<sup>2</sup> coverage :95% coat thickness

[0051] (Example 4) It processed using the following surface treatment liquid. The coating weight of the formed organic-inorganic compound coat, coverage, and coat thickness are doubled and shown below.

Surface treatment liquid 4 hydrofluoric acid (HF) 0.01 g/L 75% phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 0.20g / L 40% titanium hydrofluoric acid (H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>) 0.6g / L water solubility polymer solid content 0.4g/L pH 3.8 (ammonium bicarbonate adjusts)

- Water-soluble polymer 4n=5X1, X2= hydrogen Y1, amount of rate =of Y2=-CH2N(CH<sub>2</sub>OH) 2 installation 0.5 surface-preparation temperature:50 degree-C surface-preparation time amount:20 second coking 30 mg/m<sup>2</sup> Lynn coating weight : 6 mg/m<sup>2</sup> titanium coating weight : 5 mg/m<sup>2</sup> coverage : 95% coat thickness : 20um.

[0052] (Example 5) It processed using the following surface treatment liquid. The coating weight of the formed organic-inorganic compound coat, coverage, and coat thickness are doubled and shown below.

Surface treatment liquid 5 hydrofluoric acid (HF) 0.05 g/L 20% fluoro zirconic acid (H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>) 2.0 g/L 75% phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 1.0 g/L water solubility polymer solid content 1.0 g/L pH 3.3 (aqueous ammonia adjusts)

- Water-soluble polymer 5n=20X1, X2= hydrogen Y1, the amount of rate =of Y2=-CH2N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 2 installation 0.75 surface-preparation temperature:40 degree-C surface-preparation time amount:20 second coking : 15 mg/m<sup>2</sup> Lynn coating weight : 4 mg/m<sup>2</sup> zirconium coating weight: 6 mg/m<sup>2</sup> coverage : 93% coat thickness :10mm.

[0053] (Example 1 of a comparison) It processed using the following surface treatment liquid.

The coating weight of the formed organic-inorganic compound coat, coverage, and coat thickness are doubled and shown below.

Surface treatment liquid 7 hydrofluoric acid (HF) 0.1 g/L 75% phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 10.0g/L PIRO sodium phosphate (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O) 3.0 g/L water solubility polymer solid content 2.0g/L pH 4.0 (it adjusts by the sodium hydroxide)

- Water-soluble polymer 1n=5X1, X2= hydrogen Y1, rate =of Y2=-CH2N(CH<sub>3</sub>) 2 installation 0.25 surface-preparation temperature : amount of 40-degree-C surface-preparation time amount:20-second coking 0 mg/m<sup>2</sup> Lynn coating weight : 4 mg/m<sup>2</sup> zirconium coating weight: 0 mg/m<sup>2</sup> titanium coating weight : 95% coat thickness :15mm.

[0054] (Example 2 of a comparison) It processed using the following surface treatment liquid. The coating weight of the formed organic-inorganic compound coat, coverage, and coat thickness are doubled and shown below.

875% phosphoric acid of surface treatment liquid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 0.5 g/L water solubility polymer solid content 1.0 g/L pH 6.0 (aqueous ammonia adjusts)

- rate =[ of Y2=-CH2N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 2 installation ] 0.75 surface-preparation temperature:40-degree-C surface-preparation Time-amount: Water-soluble polymer 6n=10X1, X2= hydrogen Y1, 0 mg/m<sup>2</sup> titanium coating weight : The amount of 5-second coking : 2 mg/m<sup>2</sup> Lynn coating weight : 0.2 mg/m<sup>2</sup> zirconium coating weight : 0 mg/m<sup>2</sup> coverage :70% coat thickness :0.3mm.

[0055] (Example 3 of a comparison) It dried without rinsing by applying the following surface treatment liquid. The coating weight of the formed organic-inorganic compound coat, coverage, and coat thickness are doubled and shown below.

975% phosphoric acid of surface treatment liquid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 0.01 g/L water solubility polymer solid content 0.02 g/L pH 7.0 (aqueous ammonia adjusts)

- Water-soluble polymer 1n=5X1, X2= hydrogen Y1, 80% coat thickness of the Y2 amounts of rate of =-CH2N(CH<sub>3</sub>) 2 installation =0.25 coking : 20 mg/m<sup>2</sup> Lynn coating weight : 4mgf/m<sup>2</sup> zirconium coating weight: 0 mg/m<sup>2</sup> titanium coating weight : 0 mg/m<sup>2</sup> coverage :15mm.

[0056] (Example 4 of a comparison) Can spray processing was performed for 40 degree-C-20 seconds using 3% water solution of the surface preparation liquid (trademark alodine 401: Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) of a commercial phosphoric-acid KUROME-TO system. The coating weight of the formed chemical film is doubled and shown below.

Chromium coating weight : 20mgf/m<sup>2</sup> Lynn coating weight : 15 mg/m<sup>2</sup>.

[0057] (Example 5 of a comparison) Can spray processing was performed for 40 degree-C-20 seconds using 2% water solution of the surface preparation liquid (trademark alodine 404: Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) of a commercial zirconium system. The coating weight of the formed chemical film is doubled and shown below.

Zirconium coating weight: 12 mg/m<sup>2</sup> Lynn coating weight : 4 mg/m<sup>2</sup>.

[0058] The evaluation result of the above-mentioned examples 1-4 of a comparison is shown in Table 1. It turns out that the examples 1-5 and the processing can made from an aluminum alloy of this invention are altogether excellent in corrosion resistance, adhesion, skid nature, workability, and operability so that more clearly than the result of Table 1. On the other hand, in the example 1 of a comparison of the conventional technique, although corrosion resistance, adhesion, skid nature, and workability are good, a problem has them in operability. In the example 2 of a comparison with little carbon and the Lynn coating weight, it turns out that corrosion resistance, adhesion, skid nature, and workability are inferior, corrosion resistance, adhesion, and workability are inferior in the example 3 of a comparison with the low coverage which applied the finishing agent, and corrosion resistance, coating adhesion, skid nature, and workability are inferior in the example 4 of a comparison which used commercial phosphoric-acid KUROME-TO drugs, and the example 5 of a comparison which used commercial zirconium system drugs.

[0059] [Table 1]

評価結果					
	耐食性	被覆接着性	すべり性	加工性	機動性
実施例1	○	○	0. 9	○	○
実施例2	○	○	0. 9	○	○
実施例3	○	○	0. 9	○	○
実施例4	○	○	0. 9	○	○
実施例5	○	○	0. 9	○	○
比較例1	○	○	0. 9	○	×
比較例2	×	×	1. 8	△	○
比較例3	△	×	1. 0	△	△
比較例4	×	×	1. 6	△	○
比較例5	×	×	1. 6	△	○

[0060] [Effect of the Invention] The outstanding effectiveness that the processing can excellent in corrosion resistance (especially retort-proof milkiness nature), coating adhesion, skid nature, and workability made from an aluminium alloy can be offered with the processing can made from an aluminium alloy concerning this invention, and the art excellent also in the operation stability which poses a big problem on industry by the approach of this invention can be offered is done so so that clearly from the above-mentioned explanation.

[Translation done.]

## ALUMINUM ALLOY TREATED CAN AND ITS TREATMENT

**Publication number:** JP11229156

**Publication date:** 1999-08-24

**Inventor:** YOSHIDA MASAYUKI; SHIMIZU AKIO; OSHITA KENICHIRO

**Applicant:** NIHON PARKERIZING

**Classification:**

- **International:** C23C22/08; C23C22/23; C23C22/36; C23C22/05;  
(IPC1-7): C23C22/36; C23C22/08; C23C22/23

- **European:** C23C22/36A

**Application number:** JP19980035560 19980218

**Priority number(s):** JP19980035560 19980218

**Report a data error here**

### Abstract of JP11229156

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the aluminum alloy shear-spun can excellent in corrosion resistance, resistance to retort whitening, paint adhesion, slidability, workability and operability.

**SOLUTION:** This aluminum alloy treated can has the org.-inorg. composite film contg. an org. compd. consisting essentially of carbon, a phosphorus compd. and a zirconium or titanium compd. and having >=90% surface coverage and 3-100 nm thickness. The coating weight of the org. compd. of the composite film is controlled to 3-60 mg/m<sup>2</sup> in terms of carbon, that of phosphorus compd. to 0.5-15 mg/m<sup>2</sup> in terms of phosphorus and that of zirconium or titanium to 3-30 mg/m<sup>2</sup>. A processing soln. contg. 0.5-10 g/l phosphate ion, 0.05-5 g/l, fluoride complex ion of zirconium or titanium and 0.1-10 g/l water-soluble polymer and kept at pH 2.2-4.5 and 35-60 deg.C is sprayed on the can, then washed with water, heated and dried to treat the can.

---

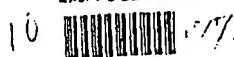
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 4

【添付書類】

刊行物 4



(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-229156

(43)公開日 平成11年(1999)8月24日

(51) Int. Cl.  
C23C 22/36  
22/08  
22/23

識別記号

F I  
C23C 22/36  
22/08  
22/23

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全10頁)

(21)出願番号	特願平10-35560	(71)出願人	000229597 日本バーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(22)出願日	平成10年(1998)2月18日	(72)発明者	吉田 昌之 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 バーカライジング株式会社内
		(72)発明者	清水 秋雄 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 バーカライジング株式会社内
		(72)発明者	大下 貢一郎 東京都中央区日本橋1丁目16番1号 日本 バーカライジング株式会社内
		(74)代理人	井理士 三浦 祐治

(54)【発明の名称】アルミニウム合金製処理缶およびその処理方法

## (57)【要約】

【課題】耐食性、耐レトルト白化性、塗料密着性、すべり性、加工性、操業性に優れたアルミニウム合金製しづりしごき缶を提供する。

【解決手段】カーボンを主成分とする有機化合物とジルコニアあるいはチタニウム化合物を含む有機-無機複合皮膜で、該複合皮膜の有機化合物の付着量がカーボンとして3~60mg/m<sup>2</sup>で、りん化合物の付着量がリンとして0.5~1.5mg/m<sup>2</sup>で、ジルコニアあるいはチタンの付着量が3~30mg/m<sup>2</sup>で、厚さが3~100nmであり、表面被覆率が90%以上の複合皮膜を有するアルミニウム合金製処理缶。0.5~1.0g/Lのりん酸イオンと、0.05~5g/Lのジルコニアあるいはチタンの錯フッ化物イオンと、0.1~1.0g/Lの本発明で特定する水溶性重合体とを含み、pHが2.2~4.5で、35~60°Cの処理液をスプレーしその後水洗し加熱乾燥する事により得られる。

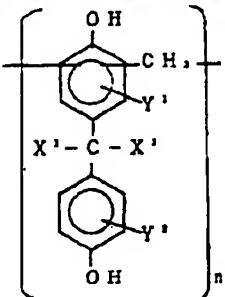
(2)

特開平11-229156

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム合金を加工して得られる缶であって、この表面にカーボンを主成分とする有機化合物とリン化合物とジルコニウムあるいはチタン化合物を含む有機-無機複合皮膜を有し、該複合皮膜の有機化合物の付着量がカーボンとして3~60mg/m<sup>2</sup>で、リン化合物の付着量がリンとして0.5~1.5mg/m<sup>2</sup>、ジルコニウムあるいはチタンの付着量が3~30mg/m<sup>2</sup>で、厚



但し、式(I)において、X¹およびX²は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C₁~C₆アルキル基、または、C₁~C₆ヒドロキシアルキル基を表し、Y¹およびY²は、それぞれ互いに独立に、水素原子、または、下記式(II)により表されるZ基：(但し、式(II)中、R¹、R²は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C₁~C₆アルキル基、または、C₁~C₆ヒドロキシアルキル基から選ばれた1員を表す)を表し、前記重合体分子のベンゼン環に結合しているZ基の各々は、互いに他から異なっていてもよく、あるいは他と同一であってもよく、前記重合体分子中の各ベンゼン環の前記Z基置換数の平均値は0.8以下である。

## 【化2】



【請求項3】 前記リン化合物がリン酸化合物、縮合リン酸化合物、リン酸ジルコニウム化合物およびリン酸チタンから選ばれる1種以上である、請求項1に記載のアルミニウム合金製処理缶。

【請求項4】 前記アルミニウム合金がアルミニウム-マンガン合金で絞りしごき加工にて成形されている、請求項1に記載のアルミニウム合金製処理缶。

【請求項5】 0.5~1.0g/Lのりん酸イオンと、0.05~5g/Lのジルコニウムあるいはチタンの錯フッ化物イオンと、0.1~1.0g/Lの一般式(I)の水溶性重合体(但し、重合体分子中の各ベンゼン環の前記Z基置換数の平均値は0.2~0.8であり、かつnは2~50の平均重合度を表す。)とを含み、且つ、

さが3~100nmであり、且つ、前記複合皮膜の表面被覆率が90%以上であることを特徴とするアルミニウム合金製処理缶。

【請求項2】 前記有機化合物が下記一般式(I)で示される重合体である請求項1に記載のアルミニウム合金製処理缶。

## 【化1】

(I)

20 pHが2.2~4.5の表面処理液を35~60°Cに加熱し、5~30秒スプレー処理し、その後、水洗して加熱乾燥することにより請求項1に記載のアルミニウム合金製処理缶を得ることを特徴とするアルミニウム合金製処理缶の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアルミニウム合金製処理缶に関するもので、より詳細には耐食性、耐レトルト白化性、塗料密着性、すべり性、加工性および操業性に優れたアルミニウム合金製処理缶に関するものである。特に本発明が効果的に利用できる分野は、アルミニウム合金製絞りしごき缶の分野である。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、2ピース缶の一種として、絞りしごき缶が知られている。この絞りしごき缶は、絞り加工(Drawing)と次いで行われるしごき加工(Ironing)により形成されるため、一般にはD/I缶と呼ばれている。素材には加工性に優れた金属材料である、スズめっき鋼やアルミニウム合金が使われている。アルミニウム合金を用いた絞りしごき缶は、現在、ビールや炭酸飲料用の缶として広く使われている。

【0003】 通常、絞りしごき缶は、加工後の缶体に塗料を施すのが一般的であり、缶体の耐食性や塗膜との密着性を高めるために種々の表面処理を行っている。アルミニウム合金製の絞りしごき缶の場合には、この表面処理としてクロム系のリン酸クロメート化成処理(U.S. Patent 2,438,877)あるいはノンクロム系のジルコニウム系化成処理(特開昭52-131937号公報)が工業的に広く使用されている。化成処理とは処理液と被処理素材を接触させて化学反応により表面に皮膜を形成さ

( 3 )

特開平11-229156

3

せる方法であり、“Chemical Conversion Coating”あるいは“Conversion Coating”とも呼ばれている。リン酸クロメート化成処理は6価クロムを含む化成処理液を使用するため廃水処理の負荷がかかり環境上好ましくない。また、ジルコニウム系の化成処理により形成される表面処理皮膜は、後述の耐レトルト性、すべり性および加工性に問題がある。

【0004】表面処理されたアルミニウム合金型枠りしごき缶は、後に充填される内容物にあわせた種々のデザインの印刷が外面に施され、内面には耐食性を向上させる塗料が塗装される。このように内面、外面とも塗料やインクなどのオーバーコーティングがなされるが、ボトムの外側だけは一般に塗装されない。その後、缶体にピール、ジュース等の種々の内容物が充填され、蓋が巻締められ密封される。充填された缶には、その後、殺菌を目的とした処理が施される。この殺菌の条件は内容物に依存するが、65℃～90℃の温水に浸漬し殺菌する方法や更に厳しい条件である115℃～130℃の効率気にさらされる高温殺菌方法（一般にレトルト処理）がある。ミルク入りコーヒーやお茶等が充填された場合は、このレトルト処理がなされる。

【0005】前述のように基本的にアルミニウム合金型枠りしごき缶のボトムは未塗装であるため、上記殺菌工程中に表面処理皮膜自身の耐食性が乏しいとアルミニウムが酸化（腐食）して外観が変色する。一般に温水に浸漬した際は黒色に、レトルト処理の場合には白色に変色する。基本的にはアルミの酸化物は白色を呈するが、温水浸漬の場合には成長する酸化物に使用水の硬度成分等が取り込まれるために黒色となる。この現象は一般に黒変や白化と言われている。実際に従来のリン酸クロメート化成処理やジルコニウム系化成処理により形成される表面処理皮膜は、レトルト時に白化しやすく、工業的にはボトムを塗装し対処している場合が多い。また、レトルトにより外側のインクの密着性が損なわれることがある。このため、レトルトされる場合にはサイズコートあるいはサイジングと称される1種のプライマー塗装が印刷前に施される。当然のことながら、1工程よけいにかかることになり工業的には好ましくない。しかしながら、現状では高い耐食性があり、サイズコートなしでレトルトしてもインクの密着性が損なわれないような表面処理皮膜は得られていないのである。

【0006】一方、製缶工程においては、缶外面の高い摩擦係数により缶のコンベヤー移送の際、缶表面のすべりが悪く缶が横転して移送障害がしばしば起こっている。特に缶の移送性はプリンターに搬送しようとするときに問題となる。したがって、製缶工場において、缶に塗装されるペイントやインクの密着性に悪影響を与えることなく缶の静摩擦係数を低下させことが必要となっている。このすべり性を向上させる方法としては、特開昭64-85292号公報に開示されている発明が挙げ

られる。この発明はりん酸エスチル類、アルコール類、一価または多価脂肪酸、脂肪酸誘導体類およびそれらの混合物から選択される水溶性有機物質を含む金属缶用表面処理剤に関するものであるが、この開示の方法ではすべり性の向上は認められても、耐食性および塗料密着性の向上は認められないといった問題を有しているのである。また、すべり性を向上させる方法としてりん酸エスチルを使用する特開平5-239434号公報に開示されている発明があるが、この開示の方法でもすべり性の向上は認められても、耐食性および塗料密着性の向上は認められないといった問題を有しているのである。

【0007】前述のごとく、缶はジュース等の内容物が充填された後に蓋が巻きしめられ密封される。この蓋材の材料を節減する目的で、蓋の直径が缶体の直径より小さくなっている。このため、缶体の蓋側は、この蓋材に合わせた直径に絞れていなければならない。この缶体の直径を絞ることをネックインと呼んでいる。現在、ピール等に主に用いられている350mL用の缶体の直径は211と呼ばれ、2+11/16インチであり、蓋材の直径は206と呼ばれ、2+6/16インチである。

このため缶体の蓋側は211から206にネックインされている。近年、蓋材の節減を目的として更なる縮径化が検討されており、蓋材を202と呼ばれる2+2/16インチに絞ることが望まれている。このため、缶体のネックインが行われる部位はより厳しい加工を受けることになる。このため、この加工においても充分な密着性を付与する表面処理皮膜が望まれているのである。

【0008】しかしながら、現状では厳しい加工を受けても充分な密着性を有し、且つ、高温殺菌（レトルト）においても高い耐食性を持ち、サイズコートなしでも密着性が良好で、缶の移送をスムーズに行えるようなすべり性を有するような表面処理皮膜は得られていないのである。

【0009】これら上記問題点を解決する一つの方法として、同一出願人が係わる特開平7-278836号公報に開示されている発明がある。この発明は、りん酸イオンと結合りん酸イオンとフェノール系の水溶性化合物を含むアルミニウム缶用表面処理剤に関するものである。この方法にてアルミニウム表面に耐食性、密着性、すべり性に優れた皮膜を形成することができる。しかし、この開示の方法を実際の製缶ラインに使用した場合に、処理液中に不溶性の固形物（以下スラッジ）が発生し、実際の操業上問題を引き起こすことがある。このため、操業性にも優れた表面処理方法が望まれているのである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の有する前記問題点を解決するためのものであり、より具体的には、高温殺菌（レトルト）において、表面処理皮膜自身に高い耐食性を付与し外観を白色化せず、また、サ イズコート（プライマー塗装）を不要にする皮膜を有

(4)

特開平11-229156

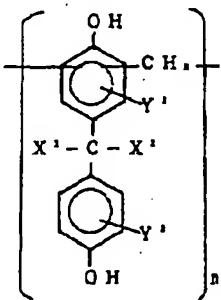
5

6

し、製缶工程における缶の移送性に優れるすべり性を有し、且つ、ネックイン加工に対して優れた加工性を有する表面処理皮膜を有するアルミニウム合金製処理缶および操業性に優れたその処理方法を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記従来技術の抱える問題点を解決するための手段について脱意検討した。その結果、アルミニウム合金を加工して得られる缶の表面に特定の膜厚で特定の付着量の有機-無機複合皮膜を有し、該複合皮膜で缶を特定の範囲の比率で被覆するアルミニウム合金製処理缶と操業性に優れたその処理方法を新たに見いだし、本発明を完成するに至った。

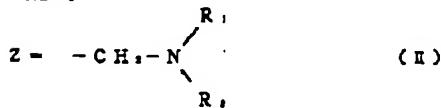


(I)

【0014】但し、式(I)において、X'およびX<sup>1</sup>は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、または、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基を有し、Y'およびY<sup>1</sup>は、それぞれ互いに独立に、水素原子、または、下記式(II)により表されるZ基：(但し、式(II)中、R'、R<sup>1</sup>は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、または、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基から選ばれた1員を表す)を有し、前記重合体分子のベンゼン環に結合しているZ基の各々は、互いに他から異なっていてもよく、あるいは他と同一であってもよく、前記重合体分子中の各ベンゼン環の前記Z基置換数の平均値は1.0以下である。

【0015】

【化4】



【0016】そして、前記リン化合物がリン酸化合物、複合リン酸化合物、リン酸ジルコニウム化合物およびリン酸チタンから選ばれる1種以上であることが好ましい。

【0017】また、前記アルミニウム合金がアルミニウム-マンガン合金で缶体の成形方法が絞りしごき加工で

【0012】すなわち、本発明は、アルミニウム合金を加工して得られる缶であって、この表面にカーボンを主成分とする有機化合物とリン化合物とジルコニウムあるいはチタン化合物を含む有機-無機複合皮膜を有し、該複合皮膜の有機化合物の付着量がカーボンとして3～60mg/m<sup>2</sup>で、リン化合物の付着量がリンとして0.5～1.5mg/m<sup>2</sup>、ジルコニウムあるいはチタンの付着量が3～30mg/m<sup>2</sup>で、厚さが3～100nmであり、且つ、前記複合皮膜の表面被覆率が90%以上であることを特徴とするアルミニウム合金製処理缶に関するものである。そして、前記有機化合物が下記一般式で示される重合体であることが好ましい。

【0013】

【化3】

あることが好ましい。また、0.5～10g/Lのりん酸イオンと、0.05～5g/Lの錯フッ化物と、0.1～10g/Lの一般式(I)の水溶性重合体(但し、重合体分子中の各ベンゼン環の前記Z基置換数の平均値は0.2～0.8であり、かつnは2～50の平均重合度を表す。)とを含み、且つ、pHが2.2～4.5ことを特徴とするアルミニウム缶用表面処理液を35～60℃に加温し、5～30秒スプレー処理し、その後、水洗して加熱乾燥することにより目的のアルミニウム合金製処理缶を得ることができる。

【0018】以下、本発明のアルミニウム合金製処理缶について詳しく説明する。本発明の缶体はアルミニウム合金を加工して得られる缶体である。缶体を成形する加工方法は、絞り加工、絞りしごき加工、ストレッチドローリング等が挙げられ、特に限定されるものではないが、特に本発明が効果的に適用されるのは絞りしごき缶に対するものである。使用するアルミニウム素材は、工業的に絞りしごき加工に耐えられ、製缶することが可能であればよく特に限定されるものではない。しかし、商業的には1台のボディーメーカーと呼ばれるD【マシンで1分間に150から300缶の缶体を連続的に加工する必要がある。これに耐えるには素材にアルミニウム-マンガン合金を用いることが望ましい。

【0019】本発明において缶体の表面には有機-無機複合皮膜が必須成分として存在しなければならない。こ

( 5 )

特開平11-229156

7

の有機一無機複合皮膜を表面に形成させる表面処理液および表面処理方法は特に限定されるものではない。有機一無機複合皮膜は有機化合物と無機化合物から成るものである。複合皮膜中の有機化合物の付着量はすべり性および加工性を左右するために極めて重要である。有機化合物の付着量はカーボンとして3~60mg/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。より好ましくは15~30mg/m<sup>2</sup>の範囲である。この付着量が3ng/m<sup>2</sup>未満では充分なすべり性が得られない。また、それが60ng/m<sup>2</sup>を超えても性能上問題はないが、外観が干渉色を呈したり、コスト高となるために好ましくない。

【0020】複合皮膜中の無機化合物はリン化合物であり、この付着量はリンとして0.5~1.5mg/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。より好ましくは2~7mg/m<sup>2</sup>の範囲である。この付着量が0.5mg/m<sup>2</sup>未満では耐食性が充分に得られない。また、それが1.5mg/m<sup>2</sup>を超えても性能上は問題ないが、コストが高くなるために経済的に好ましくない。また、ジルコニウムあるいはチタンの付着量が3~30mg/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。より好ましくは、5~12mg/m<sup>2</sup>の範囲である。

【0021】前記複合皮膜の厚さは3~100nmの範囲が好ましい。より好ましくは10~30nmの範囲である。この厚さが3nm未満では優れたすべり性が得られない。また、それが100nmを超えると色調を損ねたり、加工性が劣化し好ましくない。前記複合皮膜の表面被覆率は90%以上が必要である。被覆率が90%未満では耐食性が充分でない。

【0022】次に本発明で特定されているカーボン付着量、リン付着量、皮膜の被覆率および皮膜厚の測定方法について以下に説明する。カーボン付着量の測定は市販の表面炭素分析装置を用いて測定する。先ず本発明のアルミニウム合金製缶を適当なサイズ(20~50cm<sup>2</sup>程度)に切り出しサンプルとする。表面炭素分析装置はサンプルを昇温し、表面に存在する炭素を酸化しガス化して、このガスをIR(赤外線吸収)にて定量する原理となっている。測定条件は表面の炭素を酸化しガス化させる条件であればよいが、一般に500°C~5分程度の条件で測定することが好ましい。

【0023】リンの付着量は市販の螢光X線分析装置にて定量する。リンの付着量が既知で付着量の異なるサンプルを複数測定し、この際の強度より、強度~付着量の検量線を作成する。同様の条件で本発明のアルミニウム合金製缶を適当なサイズ(φ3cm程度)に切り出し測定する。この測定強度を前述の検量線に基づきリン付

8

着量に換算する。

【0024】被覆率は市販のXPS(X線光電子分光分析)装置にて定量する。XPSとはサンプルを超高真空(10<sup>-6</sup>Pa以下)にてX線で励起し、この際に放出される光電子を分析する装置である。この光電子の強度と感度係数より表面に存在する原子の比率を計算することができる。なお、定量計算方法はすでに確立されたものであり、プログラムとして市販されている。大気にさらされたサンプルは必ず何らかの汚染を受けている。このため、大気中にて清浄にしたサンプルでもXPSで分析すると最表面にはカーボン等の汚染物が検出される。この影響を除去するため、本発明で定義する被覆率算出には、最表面をアルゴンで若干スパッタリング(2nm)してから分析を行っている。

【0025】すなわち、XPS分析装置に併設されている市販のアルゴンスパッタリングガンを用い、表面を2nmスパッタリングし汚染物を除去した後にX線で表面を励起し光電子を分析した。X線で励起した後、ワイドスキャンと呼ばれる分析を行い、先ず、表面に存在する原子の定性を行った。通常、本発明のアルミニウム合金製処理缶で検出される元素は炭素、酸素、リン、アルミニウムが主である。定性にて測定された元素について定量計算を行い、これよりアルミニウムの原子%であるAを算出する。このアルミニウムの原子%であるAを用い被覆率を次式(III)により計算した。

$$\text{被覆率} = 100 - A \quad (\text{III})$$

皮膜厚は前述のアルゴンスパッタリングガンを用い測定する。皮膜厚が既知(透過電子顕微鏡等で測定)の皮膜厚が異なるサンプルを複数測定する。アルゴンスパッタリング-光電子分析を数回に分けて繰り返す。上記被覆率が40原子%となるまでを皮膜が存在したと定義し、これに要したスパッタリングの積算時間と皮膜厚の検量線を作成する。そして、本発明のアルミニウム合金製処理缶を分析し、被覆率が40原子%となるまでのスパッタリング積算時間と先の検量線より皮膜厚を算出する。

【0026】本発明に適用する有機化合物は密着性やすべり性を考慮し、これらの性質を満足する構造を有していないなければならない。さらに、飲料缶に用いる場合には食品衛生性を考慮し、これらを満足する構造を有していないなければならない。好ましい有機化合物として式(I)に示される重合体が挙げられる。

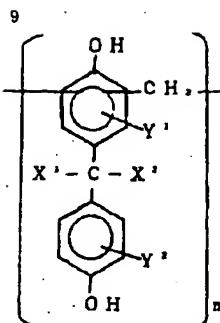
【0027】

【化5】

(6)

特開平11-229156

10

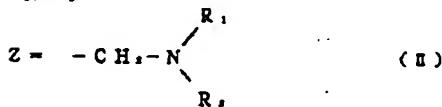


(I)

【0028】(但し、式(I)において、X'およびX'は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、または、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>ヒドロキシアルキル基を表し、Y'およびY'は、それぞれ互いに独立に、水素原子、または、下記式(II)により表されるZ基：(但し、式(II)中、R'、R'は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、または、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>ヒドロキシアルキル基から選ばれた1員を表す)を表し、前記重合体分子のベンゼン環に結合しているZ基の各々は、互いに他から異なっていてもよく、あるいは他と同一であってもよく、前記重合体分子中の各ベンゼン環の前記Z基置換数の平均値は0.8以下である。

【0029】

【化6】



【0030】X'およびX'は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、または、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>ヒドロキシアルキル基である。C<sub>6</sub>以上では樹脂がバルキーとなり立体障害を引き起こし緻密な耐食性に優れた皮膜にならない。Y'およびY'は、それぞれ互いに独立に、水素原子、または、式(II)により表されるZ基である。式(II)中、R'、R'は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基、または、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>ヒドロキシアルキル基から選ばれた1員を表す。C<sub>6</sub>以上では官能基がバルキーすぎて皮膜が粗となり耐食性が低下する。

【0031】前記重合体分子のベンゼン環に結合しているZ基の各々は、互いに他から異なっていてもよく、あるいは他と同一であってもよく、前記重合体分子中の各ベンゼン環の前記Z基置換数の平均値は0.8以下である。例えば、nが10の高分子(芳香環は20個)にZが10個導入されれば、導入率が0.8を超えるとバルキーすぎて皮膜が粗となり耐食性が低下する。

【0032】また、本発明で適用する無機成分はリン化合物であり、リン化合物は耐食性を付与する上で極めて

重要な成分である。好ましい化合物としてはリン酸化合物、縮合リン酸化合物リン酸ジルコニウムおよびリン酸チタンから選ばれる1種以上である。

【0033】次いで本発明のアルミニウム合金製処理缶を製造するプロセスについて記載する。好ましい例としてアルミニウム合金製絞りしごき缶を製造するプロセスを記載する。アルミニウム合金製絞りしごき缶を製造する工程は既知のD-I缶製造工程に準ずる。すなわち、アルミニウム板(コイル)からブランクと呼ばれる円状の板に打ち抜き、これをカップ状に絞り加工する。次いで、このカップを再絞りし、この側壁をしごき加工することにより缶体に成形する。この際に、この絞りしごき加工を容易にするために種々の潤滑剤が使用されており、成形された缶体は潤滑剤が付着した状態になっている。このため、このまま表面に皮膜を均一に生成させることは困難である。

【0034】そこで、先ず、この潤滑剤および成形の際に表面に発生する摩耗粉等を除去する目的で洗浄処理を行う。洗浄剤としては、酸系あるいはアルカリ系の洗浄剤を使用することができ、特に限定されるものではない。洗浄された缶体表面を水ですすぎ、表面に皮膜を形成する目的で表面処理が行われる。本発明の有機-無機複合皮膜を形成する表面処理方法は特に限定されるものではないが、表面処理は古くから水系の化成処理液を使用する設備となっているため、既存の設備をそのまま使用する水系の表面処理液にて処理する方法が工業的には望ましい。

【0035】次に本発明の有機-無機複合皮膜を形成する好ましい例として挙げられる表面処理液について概説する。有機化合物を皮膜として形成させるために、水溶性の重合体を使用することができる。これにリン酸イオン、ジルコニウムあるいはチタンの錯フッ化物とを共存させ、水溶性重合体とリン酸、錯フッ化物が沈澱しやすいpHに調整する。この処理液をアルミニウム合金缶に接触させる。フッ素化合物によりアルミニウム表面がエッチングされ、この際に界面でpH上昇が起こる。これにより共存する水溶性重合体およびリン化合物が表面に析出し皮膜となるのである。なお、表面処理された缶体は水ですすぐれ、未反応のものは表面から除去される。

(7)

特開平11-229156

11

さらに純水等ですすぎ、更に乾燥されて、本発明のアルミニウム合金製処理缶が得られる。

【0036】なお、乾燥温度によっては表面上で重合体が更に高分子化する。より高い耐食性が得られる場合には乾燥温度を高くし(180℃以上)表面上で重合度を高めるとよい。なお、加熱し重合度が高くなる際に、重合度 $\eta$ は表面処理液中の値(2~50)より大きくなる。また、この際にZ基が脱離するためにZ基置換数も表面処理液中の値(0.2~0.8)より小さくなる。カーボンの付着量(有機化合物に起因)およびリン付着量、ジルコニウムあるいはチタン付着量、被覆率および皮膜厚は、処理液中の水溶性重合体の濃度やリン化合物の濃度、処理温度、処理時間等により調整することができる。

【0037】また、現実に工業的に使用するには、前述のように安定し皮膜を形成させることが重要である。スラッジの発生がない、好ましい処理方法としては、0.5~10g/Lのりん酸イオンと、0.05~5g/Lのジルコニウムあるいはチタンの錯フッ化物イオンと、0.1~10g/Lの一般式(I)の水溶性重合体(ただし、重合体分子中の各ベンゼン環の前記Z基置換数の平均値は0.2~0.8であり、かつ $\eta$ は2~50の平均重合度を表す。)とを含み、且つ、pHが2.2~4.5ことを特徴とするアルミ缶用表面処理液を35~60℃に加熱し、5~30秒スプレー処理し、その後、水洗して加熱乾燥することにより、目的のアルミニウム合金製処理缶を得ることができる。

【0038】この際に、りん酸イオンの濃度が0.5g/L以下では反応性が乏しく皮膜が形成しない。また、その濃度が10g/Lを超えるとスラッジの量が多くなりやすく問題である。ジルコニウムあるいはチタンの錯フッ化物の濃度が0.05g/L未満では、ジルコニウムあるいはチタンの付着量が充分に得られない。また、その濃度が5g/Lを超えると処理液の安定性が悪くなり問題である。水溶性重合体の濃度が0.1g/L未満では充分なカーボン付着量が得られない。10g/Lを超えるとコストが高くなり経済性に問題を生じる。

【0039】処理液のpHが2.2未満では皮膜が充分に成長しない。また、pHが4.5を超えると処理液の安定性が悪くなりスラッジを発生するようになる。処理温度が35℃以下では皮膜が充分に成長しない。処理温度が60℃を超えると処理液安定性に問題がある。処理時間が5秒以下では皮膜が充分に成長しない。また、30秒を超えて特に問題はないが、処理工事が長くなり余分なスペースを必要とすることになる。

【0040】

【実施例】以下に本発明のアルミニウム合金製処理缶に關し、幾つかの実施例を挙げ、その有用性を比較例と対比して示す。

(アルミニウム合金製缶作成方法) アルミニウム合金板

12

(A3004) を抜きしごき加工して作ったアルミニウム合金製処理缶を市販の洗浄剤(登録商標 パルクリーン500:日本パーカライジング株式会社製)の8%水溶液を用いて75℃-40秒スプレーにて洗浄し、次いで水洗し清浄にした後、実施例に示す表面処理液を用いてスプレー処理を行い、次いで水道水で水洗し、さらに300,000cm以上的脱イオン水で10秒間スプレーした後、180℃の熱風乾燥炉内で2分間乾燥した。

【0041】(付着量測定方法) 作成したアルミニウム合金製処理缶の有機-無機複合皮膜の付着量を定量した。カーボンの付着量は市販の表面炭素分析装置にて定量した。サンプルサイズは3.2cm<sup>2</sup>で測定条件は500℃-5分とした。また、リン付着量は市販の蛍光X線分析装置にて定量した。サンプルサイズは約3cm<sup>2</sup>とした。

【0042】(被覆率および皮膜厚) 作成したアルミニウム合金製処理缶の有機-無機複合皮膜の状態を市販のXPS(X線光電子分光分析)装置にて分析した。最表面を2nmスパッタリングし定性分析を行った。この際検出された元素を定量計算し前述の式(III)に従い算出した。また、XPS分析装置に市販のアルゴンスパッタリングガスを併設し、スパッタリングにて皮膜を破壊除去した。この際のスパッタリング時間より前述の方法にて皮膜厚を換算した。

【0043】(評価方法)

#### ①耐食性

アルミニウム合金製処理缶の耐食性(耐レトルト白化性)はアルミニウム合金製処理缶を未塗装の状態で121℃-30分でレトルト処理し、この際の外観変化により評価した。白変なしを“○”、一部白変を“△”、全面白変を“×”で示した。

#### 【0044】②塗料密着性

本発明のアルミニウム合金製処理缶をサイズコートなしで、市販の缶外面用のインクを用い印刷した。これを121℃-30分でレトルト処理し、その後、密着性を評価した。テープにて剥離を行い、剥離なしを“○”、一部剥離を“△”、全面剥離を“×”で示した。

#### 【0045】③すべり性

すべり性は、缶外面の静摩擦係数を測定し評価した。したがって、静摩擦係数が低いほどすべり性に優れる。一枚に1.0以下の静摩擦係数を有していれば良好である。

#### 【0046】④加工性

本発明のアルミニウム合金製処理缶を市販の外用ホワイト塗料を10μmになるように塗装した。これを市販のネッキングマシンを用い、202ヘネックインした。この際のネック部の密着性を評価した。塗膜の剥離なしを“○”、一部剥離を“△”、全面剥離を“×”で示した。

#### 【0047】⑤操業性

処理液を設定の処理温度で1週間放置し、処理液のスラ

50

( 8 )

13  
シジの発生状況を観察した。スラッジなしを"○"、スラッジ浮遊を"△"、スラッジ沈降を"×"で評価した。

【0048】(実施例1)以下の表面処理液を用い処理を行った。形成された有機-無機複合皮膜の付着量、被覆率、皮膜厚を以下に合わせ示す。

表面処理液1

フッ化水素酸(HF)	0.01g/L
75%りん酸(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	0.20g/L
20%ジルコニウムフッ化水素酸(H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> )	1.3g/L
水溶性重合体固形分	0.4g/L

pH 3.5 (アンモニア水で調整)

・水溶性重合体1

n = 5

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> = 水素

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> = -CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

導入率 = 0.25

表面処理温度: 40°C

表面処理時間: 20秒

カーボン付着量: 20mg/m<sup>2</sup>

リン付着量: 4mg/m<sup>2</sup>

ジルコニウム付着量: 8mg/m<sup>2</sup>

被覆率: 95%

皮膜厚: 15nm。

【0049】(実施例2)以下の表面処理液を用い処理を行った。形成された有機-無機複合皮膜の付着量、被覆率、皮膜厚を以下に合わせ示す。

表面処理液2

フッ化水素酸(HF)	0.05g/L
20%フルオロジルコニウム酸(H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> )	2.0g/L
75%りん酸(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	1.0g/L
水溶性重合体固形分	1.0g/L

pH 3.0 (アンモニア水で調整)

・水溶性重合体2

n = 5

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> = -CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

導入率 = 0.5

表面処理温度: 45°C

表面処理時間: 300秒

カーボン付着量: 20mg/m<sup>2</sup>

リン付着量: 4mg/m<sup>2</sup>

ジルコニウム付着量: 8mg/m<sup>2</sup>

被覆率: 92%

皮膜厚: 10nm。

【0050】(実施例3)以下の表面処理液を用い処理を行った。形成された有機-無機複合皮膜の付着量、被覆率、皮膜厚を以下に合わせ示す。

表面処理液3

フッ化水素酸(HF)

0.01g/L n = 20

特開平11-229156

14

75%りん酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

0.20g/L

40%チタンフッ化水素酸(H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>)

0.6g/L

水溶性重合体固形分

0.4g/L

pH 3.5 (重炭酸アンモニウムで調整)

・水溶性重合体3

n = 15

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> = -CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

導入率 = 1.0

表面処理温度: 45°C

表面処理時間: 45秒

カーボン付着量: 40mg/m<sup>2</sup>

リン付着量: 8mg/m<sup>2</sup>

チタン付着量: 7mg/m<sup>2</sup>

被覆率: 95%

皮膜厚: 30nm。

【0051】(実施例4)以下の表面処理液を用い処理を行った。形成された有機-無機複合皮膜の付着量、被覆率、皮膜厚を以下に合わせ示す。

表面処理液4

フッ化水素酸(HF)	0.01g/L
75%りん酸(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	0.20g/L
40%チタンフッ化水素酸(H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> )	0.6g/L
水溶性重合体固形分	0.4g/L

pH 3.8 (重炭酸アンモニウムで調整)

・水溶性重合体4

n = 15

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> = 水素

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> = -CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

導入率 = 0.5

表面処理温度: 50°C

表面処理時間: 20秒

カーボン付着量: 30mg/m<sup>2</sup>

リン付着量: 6mg/m<sup>2</sup>

チタン付着量: 5mg/m<sup>2</sup>

被覆率: 95%

皮膜厚: 20nm。

【0052】(実施例5)以下の表面処理液を用い処理を行った。形成された有機-無機複合皮膜の付着量、被覆率、皮膜厚を以下に合わせ示す。

表面処理液5

フッ化水素酸(HF)	0.05g/L
20%フルオロジルコニウム酸(H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> )	2.0g/L
75%りん酸(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	1.0g/L
水溶性重合体固形分	1.0g/L

pH 3.3 (アンモニア水で調整)

・水溶性重合体5

( 9 )

特開平11-229156

15

$X^1, X^2 = \text{水素}$   
 $Y^1, Y^2 = -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$

導入率 = 0.75

表面処理温度 : 40°C

表面処理時間 : 20秒

カーボン付着量 : 1.5 mg/m²

リン付着量 : 4 mg/m²

ジルコニウム付着量 : 6 mg/m²

被覆率 : 9.3%

皮膜厚 : 1.0 nm.

【0053】(比較例1)以下の表面処理液を用い処理を行った。形成された有機-無機複合皮膜の付着量、被覆率、皮膜厚を以下に合わせ示す。

表面処理液 7

フッ化水素酸 (HF) 0.1g/L

7.5%りん酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 10.0g/Lピロりん酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 3.0g/L

水溶性重合体固形分 2.0g/L

pH 4.0 (水酸化ナトリウムで調整)

・水溶性重合体 1

n = 5

 $X^1, X^2 = \text{水素}$  $Y^1, Y^2 = -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)$ 

導入率 = 0.25

表面処理温度 : 40°C

表面処理時間 : 20秒

カーボン付着量 : 2.0 mg/m²

リン付着量 : 4 mg/m²

ジルコニウム付着量 : 0 mg/m²

チタン付着量 : 0 mg/m²

被覆率 : 9.5%

皮膜厚 : 1.5 nm.

【0054】(比較例2)以下の表面処理液を用い処理を行った。形成された有機-無機複合皮膜の付着量、被覆率、皮膜厚を以下に合わせ示す。

表面処理液 8

7.5%りん酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 0.5g/L

水溶性重合体固形分 1.0g/L

pH 6.0 (アンモニア水で調整)

・水溶性重合体 6

n = 10

 $X^1, X^2 = \text{水素}$  $Y^1, Y^2 = -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 

導入率 = 0.75

表面処理温度 : 40°C

表面処理時間 : 5秒

カーボン付着量 : 2 mg/m²

リン付着量 : 0.2 mg/m²

ジルコニウム付着量 : 0 mg/m²

チタン付着量 : 0 mg/m²

16

被覆率 : 7.0%

皮膜厚 : 0.3 nm.

【0055】(比較例3)以下の表面処理液を塗布し水洗を行わないで乾燥した。形成された有機-無機複合皮膜の付着量、被覆率、皮膜厚を以下に合わせ示す。

表面処理液 9

7.5%りん酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 0.01g/L

水溶性重合体固形分 0.02g/L

pH 7.0 (アンモニア水で調整)

10 ・水溶性重合体 1

n = 5

 $X^1, X^2 = \text{水素}$  $Y^1, Y^2 = -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)$ 

導入率 = 0.25

カーボン付着量 : 2.0 mg/m²

リン付着量 : 4 mg/m²

ジルコニウム付着量 : 0 mg/m²

チタン付着量 : 0 mg/m²

被覆率 : 8.0%

20 皮膜厚 : 1.5 nm.

【0056】(比較例4)市販のリン酸クロメート系の表面処理液(登録商標アロジン401:日本パーカライジング株式会社製)の3%水溶液を用い40°C-20秒缶スプレー処理を行った。形成された化成皮膜の付着量を以下に合わせ示す。

クロム付着量 : 2.0 mg/m²

リン付着量 : 1.5 mg/m²

【0057】(比較例5)市販のジルコニウム系の表面処理液(登録商標アロジン404:日本パーカライジング株式会社製)の2%水溶液を用い40°C-20秒缶スプレー処理を行った。形成された化成皮膜の付着量を以下に合わせ示す。

ジルコニウム付着量 : 1.2 mg/m²

リン付着量 : 4 mg/m²

【0058】上記実施例1~5および比較例1~4の評価結果を表1に示す。表1の結果より明らかのように、本発明のアルミニウム合金製処理缶を用いた実施例1~5は、耐食性、密着性、すべり性、加工性および操業性とも全て優れていることがわかる。一方、従来技術の比較例1では、耐食性、密着性、すべり性、加工性は良好であるものの操業性に問題がある。カーボン、リン付着量が少ない比較例2では耐食性、密着性、すべり性および加工性が劣り、表面処理剤を塗布した被覆率が低い比較例3では、耐食性、密着性および加工性が劣り、市販のリン酸クロメート薬剤を使用した比較例4と市販のジルコニウム系薬剤を使用した比較例5では、耐食性、塗料密着性、すべり性および加工性が劣っていることがわかる。

【0059】

50 【表1】

	耐食性	塗料密着性	すべり性	加工性	操業性
実施例1	○	○	0. 9	○	○
実施例2	○	○	0. 9	○	○
実施例3	○	○	0. 9	○	○
実施例4	○	○	0. 9	○	○
実施例5	○	○	0. 9	○	○
比較例1	○	○	0. 9	○	×
比較例2	×	×	1. 6	△	○
比較例3	△	×	1. 0	△	△
比較例4	×	×	1. 6	△	○
比較例5	×	×	1. 6	△	○

## 【0060】

【発明の効果】上記の説明から明らかなように、本発明に係わるアルミニウム合金型処理缶により、耐食性（特に耐レトルト白化性）、塗料密着性、すべり性および加

工性が優れたアルミニウム合金型の処理缶を提供でき、本発明の方法で工業上大きな問題となる操業安定性にも優れた処理方法を提供できるという優れた効果を有する。